

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-329577

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| G 0 1 N 27/416 | | | G 0 1 N 27/46 | 3 1 6 Z |
| 27/26 | 3 8 1 | | 27/26 | 3 8 1 A |
| 33/18 | | | 33/18 | C |

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21) 出願番号 特願平8-149627
(22) 出願日 平成8年(1996)6月12日

(71) 出願人 000005234
富士電機株式会社
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(72) 発明者 野田 直広
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
(72) 発明者 平岡 陸久
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
(72) 発明者 大戸 時喜雄
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

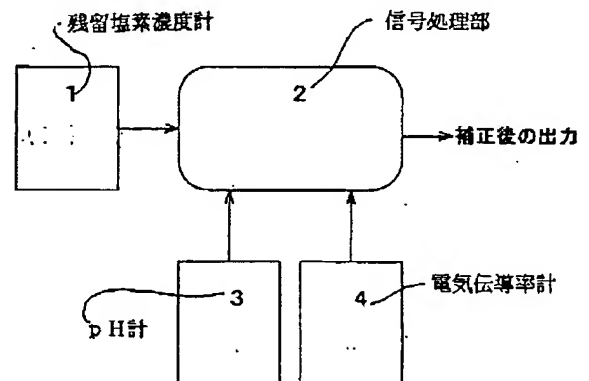
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 残留塩素濃度測定装置

(57) 【要約】

【課題】メンテナンスが不要な上に測定精度に優れる無試薬式の残留塩素濃度測定装置を得る。

【解決手段】残留塩素濃度計1と、pH測定手段3と、電気伝導率測定手段4と、信号処理部3とからなり、信号処理部3は、残留塩素濃度の真値に対して正規化した見かけの残留塩素濃度のpH依存性と電気伝導率依存性に関する補正曲線に基づいて、試料水の測定されたpHと電気伝導率に対応する補正係数を決定し、試料水の測定された見かけの残留塩素濃度を補正係数で除して真の残留塩素濃度を算出する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】無試薬式のポーラログラフ法を用いる残留塩素濃度測定装置であって、残留塩素濃度計と、pH測定手段と、電気伝導率測定手段と、信号処理部とを有し、

残留塩素濃度計は試料水の見かけの残留塩素濃度を測定し、

pH測定手段は試料水のpHを測定し、

電気伝導率測定手段は試料水の電気伝導率を測定し、

信号処理部は、残留塩素濃度の真値に対して正規化した

見かけの残留塩素濃度のpH依存性と電気伝導率依存性*

$$y_1 = a(x_1)^n + b(x_1)^{n-1} + c(x_1)^{n-2} + \dots + d(x_1) + e$$

(0を含むa～eは定数) (1)

【請求項3】電気伝導率を x_2 、補正係数を y_2 とするときに補正曲線の近似式が式(2)で表されることを特*

$$y_2 = g \cdot \ln(x_2) + h$$

(g、hは定数) (2)

【請求項4】補正曲線を複数の区間に分割し、各区間について電気伝導率を x_2 、補正係数を y_2 とするときに補正曲線の近似式が式(3)で表されることを特徴とす★

$$y_2 = i \cdot x_2 + j$$

【数1】

※徴とする請求項1に記載の残留塩素濃度測定装置。

【数2】

★る請求項1に記載の残留塩素濃度測定装置。

【数3】

(i～jは各区間で異なる定数) (3)

☆導率の影響を受けない。しかしながら試薬の補充を約1月に一度の頻度で行う必要が生じることや送液ポンプの交換などメンテナンスが煩雑になるという問題点があり、長期間の無保守連続運転が望まれるケースでは無試薬式に対する需要が多い。さらに装置の小型化、低価格化の観点からも無試薬式は優れている。しかしながら無試薬式には以下のような問題点があった。

【0006】・試料水のpH変動により測定値が影響を受ける。

・試料水の電気伝導率変動により測定値が影響を受ける。

pH変化により残留塩素濃度測定値が変化するのは下記の理由による。すなわち、残留塩素は試料水中にアンモニア性窒素が含まれない場合には、遊離残留塩素と呼ばれる Cl_2 、 HOCl 、 OCl^- という3種類の形態で存在しており、それらの存在比はpHによって変化する。残留塩素濃度測定装置の電極上での還元反応は Cl_2 、 HOCl 、 OCl^- 各々で反応性が異なる。このためにpH変化によって残留塩素濃度測定装置の指示値が影響を受ける。試料水中にアンモニア性窒素が含まれる場合には、遊離残留塩素の他に結合残留塩素と呼ばれる NCl_3 、 NHCl_2 、 NH_2Cl が生成するが、pH変化による残留塩素濃度測定値への影響は遊離残留塩素の場合と同様な理由で発生する。

【0007】電気伝導率変化による残留塩素濃度測定値の変化は以下の理由による。すなわち、ポーラログラフ法では、電極反応を支配する作用極(金電極)と対極(銀電極)との間に電圧をかけ、以下の反応によって流れる電流から残留塩素濃度を測定している。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は浄水場の水質、給水管末端の水質、下水処理水質といった水道分野での水質測定、水泳用プールの水質などの測定に利用される残留塩素濃度測定装置に係り、特に無試薬式のポーラログラフ法を用いる残留塩素濃度測定装置に関する。

【0002】

【従来の技術】塩素は強力な酸化力とその残留性に特徴があり、水道分野ではこの特性を利用して浄水場における殺菌をはじめ、窒素、鉄、マンガン、藻類、臭気の除去、給水管中での無菌状態の保持、排水に対する殺菌処理などを行っている。残留塩素濃度測定装置は種々の水質測定装置の中でも衛生上の観点から特に重要な計器となっている。

【0003】従来の残留塩素濃度測定方法には比色法、電流滴定法、ヨウ素滴定法などがあるが、連続測定器として一般的に実用化されているのはポーラログラフ法である。以下に単に残留塩素濃度測定装置という場合はポーラログラフ法を用いる測定装置を指す。

【0004】ポーラログラフ法を用いる残留塩素濃度測定装置は試料水内に2つの電極を対向させて一定電圧を印加し、電極間に流れる電流により残留塩素濃度を測定する。ポーラログラフ法残留塩素濃度測定装置には酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液に臭化カリウムを加えた試薬を内蔵する有試薬式と、試薬を内蔵しない無試薬式の2つのタイプがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】有試薬式では試薬の作用により、残留塩素濃度測定値が試料水のpH、電気伝☆50

3

(金電極) $\text{HOCl} + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{OCl}^-$ (銀電極) $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ $\text{Ag}^+ + \text{OCl}^- \rightarrow \text{AgCl} + 1/2 \text{O}_2$

4

試料水の電気伝導率変化は、電極間溶液抵抗値が変化することを意味し、残留塩素の還元に寄与すべき電極電位が変化する。このために残留塩素濃度測定値が変化する。

【0008】このために無試薬式の残留塩素濃度測定装置ではpHおよび電気伝導率が一定の場所では精度を保証できず、使用環境が限定されるという欠点があった。この発明は上述の点に鑑みてなされその目的は、残留塩素濃度測定値に対するpH、電気伝導率の一方または両者の影響を補正することにより、小型、低価格でメンテナンスが不要な上に測定精度に優れた無試薬式の残留塩素濃度測定装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によれば無試薬式のポーラログラフ法を用いる残留塩素濃度測定装置であって、残留塩素濃度計と、pH測定手段*

$$y_1 = a(x_1)^n + b(x_1)^{n-1} + c(x_1)^{n-2} + \dots + d(x_1) + e$$

(0を含むa～eは定数) (1)

【0012】

※ ※【数5】

$$y_2 = g \cdot \ln(x_2) + h \quad (g, h \text{ は定数}) \quad (2)$$

または補正曲線を複数の区間に分割し、各区間について補正曲線の近似式が式(3)で表されることが有効である。

★【0013】

【数6】

$$y_2 = i \cdot x_2 + j,$$

(i～jは各区間で異なる定数) (3)

pHと電気伝導率に対する補正係数はそれぞれ独立に決定される。また補正係数は残留塩素濃度に左右されないため残留塩素濃度の真値に対して正規化した単一の補正曲線を用いて補正係数を求める。

【0014】残留塩素濃度の真値に対して正規化した補正曲線は式(1)、式(2)、または式(3)を用いて精度の高い近似がなされる。

【0015】

【発明の実施の形態】残留塩素濃度計は無試薬式のポーラログラフ法を用いる濃度計で見かけの残留塩素濃度を与える。真値の残留塩素濃度は、見かけの残留塩素濃度である残留塩素濃度計の出力をpHと電気伝導率に対する各補正係数の積で除して求めることができる。また単

独の補正係数を用いるときはpHまたは電気伝導率に対する補正がなされる。

【0016】補正係数は補正曲線の近似式を信号処理部に入力しておき、この近似式に測定されたpHまたは電気伝導率を代入して決定することができる。補正曲線の近似式には高次の多項式、対数関数、一次式等のうちから最も良い近似を与えるものが選択される。これらの近似式の定数は水質や用いる計器の特性に従って定められる。

【0017】

*と、電気伝導率測定手段と、信号処理部とを有し、残留塩素濃度計は試料水の見かけの残留塩素濃度を測定し、pH測定手段は試料水のpHを測定し、電気伝導率測定手段は試料水の電気伝導率を測定し、信号処理部は、残留塩素濃度の真値に対して正規化した見かけの残留塩素濃度のpH依存性と電気伝導率依存性に関する補正曲線に基づいて、試料水の測定されたpHと電気伝導率に対応する補正係数を決定し、試料水の測定された見かけの残留塩素濃度を少なくとも一つの補正係数で除して真の残留塩素濃度を算出することにより達成される。

【0010】上述の発明においてpHと電気伝導率をそれぞれ x_1 、 x_2 補正係数をそれぞれ y_1 、 y_2 とするときに補正曲線の近似式が式(1)もしくは(2)で表されること、

【0011】

【数4】

☆【実施例】図1は本発明の実施例に係る残留塩素濃度測定装置を示すブロック図である。残留塩素濃度計1が見かけの(あるいは補正前の)残留塩素濃度を与える。信号処理部2は残留塩素濃度計1とpH計3と電気伝導率計4の各信号に基づいて補正された残留塩素濃度を算出する。

【0018】pH変化による残留塩素濃度測定値変化は残留塩素の各形態の存在比がpHにより変化すること起因するが通常の水質測定で対象となる濃度範囲では、各形態の存在比はpHにのみ依存し、残留塩素濃度には依存しない。従って測定値の変化量は残留塩素濃度に比例して増減するが、測定値の変化率に着目すると、pH変化による影響は残留塩素濃度によらず一定となる。このために残留塩素濃度に関係なくpHによる残留塩素濃度変化率を与える単一の近似式を得ることができる。

【0019】図2はこの発明の実施例に係る補正前の正規化した残留塩素濃度と補正後の正規化した残留塩素濃度につきpH依存性を示す線図である。残留塩素を含む標準液を希釈して濃度の異なる残留塩素試料を調製し、それぞれについてpHを変化させた3系列を準備し、3系列全ての測定点について、手分析結果により正規化した残留塩素濃度計出力をpHに対してプロット(黒の三角)した。次いで正規化した残留塩素濃度計出力につい

て近似式を求めた。得られた近似式より補正係数を求め、1を補正係数で除して補正された正規化残留塩素濃度を得た。 x_1 をpH、 y_1 を補正係数とするときに残留塩素濃度計出力値(黒の三角)が式(4)の3次多項*

$$y_1 = -0.0478(x_1)^3 + 0.9626(x_1)^2 - 6.4709(x_1) + 15.509 \quad (4)$$

で近似できること、および補正係数が残留塩素濃度に依存しないことがわかる。また式(4)の近似式により補正した正規化残留塩素濃度(○)のばらつきが、補正前の正規化した残留塩素濃度のばらつきの約半分に縮小されていることがわかる。

【0021】図3はこの発明の実施例に係る残留塩素濃度計(△)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH依存性を示す線図である。図4はこの発明の実施例に係る残留塩素濃度測定装置(○)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH依存性を示す線図である。図5はこの発明の異なる実施例に係る残留塩素濃度計(△)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH依存性を示す線図である。

【0022】図6はこの発明の異なる実施例に係る残留塩素濃度測定装置(○)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH依存性を示す線図である。図7はこの発明のさらに異なる実施例に係る残留塩素濃度計(△)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH依存性を示す線図である。図8はこの発明のさらに異なる実施例に係る残留塩素濃度測定装置(○)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH依存性を示す線図である。

【0023】式(4)の近似多項式を利用して補正係数を求め、残留塩素濃度計出力を補正して残留塩素濃度測定装置出力としている。これらの線図から残留塩素濃度に関係なく単一の近似式で補正係数を求めてよいことがわかる。補正後の残留塩素濃度は手分析による残留塩素濃度と良い一致を示すことがわかる。図9はこの発明の実施例に係る補正前の正規化した残留塩素濃度と補正後の正規化した残留塩素濃度につき電気伝導率依存性を示す線図である。

$$y_2 = 0.0042 x_2 + 0.5338$$

【0027】

【発明の効果】この発明によれば残留塩素濃度計と、pH測定手段と、電気伝導率測定手段と、信号処理部を有して、信号処理部は、残留塩素濃度の真値に対して正規化した見かけの残留塩素濃度のpH依存性と電気伝導率依存性に関する補正曲線に基づいて、試料水の測定されたpHと電気伝導率に対応する補正係数を決定し、試料水の測定された見かけの残留塩素濃度を少なくとも一つの補正係数で除して真の残留塩素濃度を算出するものである。小型、低価格でメンテナンスが不要な上に測定精度に優れる無試薬式のポーラログラフ法による残留塩素濃度測定装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

*式

【0020】

【数7】

※【0024】残留塩素を含む標準液を希釈して濃度の異なる残留塩素試料を調製し、それぞれについて電気伝導率を変化させた2系列を準備し、2系列全ての測定点について、手分析結果により正規化した残留塩素濃度計出力を電気伝導率に対してプロット(黒の三角)した。次いで正規化した残留塩素濃度計出力について近似式を求めた。得られた近似式より補正係数を求め、1を補正係数で除して補正された正規化残留塩素濃度を得た。 x_2 を電気伝導率、 y_2 を補正係数とするときに残留塩素濃度計出力(黒の三角)が式(5)の対数式で近似できること、補正曲線は残留塩素濃度の影響を受けず単一に定まること、および式(5)の近似式により補正した正規化残留塩素濃度(○)のばらつきが、補正前の正規化した残留塩素濃度のばらつきの約3分の1に縮小されていることがわかる。

【0025】

【数8】

$$y_2 = 0.1251 \ln(x_2) + 0.311 \quad (5)$$

図10はこの発明の異なる実施例に係る補正前の正規化した残留塩素濃度と補正後の正規化した残留塩素濃度につき電気伝導率依存性を示す線図である。電気伝導率100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を区切りとして、測定結果を2つの区間に分け、 x_2 を電気伝導率、 y_2 を補正係数とするときに残留塩素濃度計出力(黒の三角)が式(6)の直線で近似できること、補正曲線は残留塩素濃度の影響を受けず単一に定まること、および式(6)の近似式により補正した正規化残留塩素濃度(○)のばらつきが、補正前の正規化した残留塩素濃度のばらつきの約6分の1に縮小されていることがわかる。

【0026】

【数9】

$$y_2 = 0.0002 x_2 + 0.9671 \quad (6)$$

★【図1】本発明の実施例に係る残留塩素濃度測定装置を示すブロック図

【図2】この発明の実施例に係る補正前の正規化した残留塩素濃度と補正後の正規化した残留塩素濃度につきpH依存性を示す線図

【図3】この発明の実施例に係る残留塩素濃度計(△)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH依存性を示す線図

【図4】この発明の実施例に係る残留塩素濃度測定装置(○)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH依存性を示す線図

【図5】この発明の異なる実施例に係る残留塩素濃度計(△)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH

依存性を示す線図

【図6】この発明の異なる実施例に係る残留塩素濃度測定装置(○)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH依存性を示す線図

【図7】この発明のさらに異なる実施例に係る残留塩素濃度計(△)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH依存性を示す線図

【図8】この発明のさらに異なる実施例に係る残留塩素濃度測定装置(○)と標準液手分析(■)による残留塩素濃度のpH依存性を示す線図

【図9】この発明の実施例に係る補正前の正規化した残

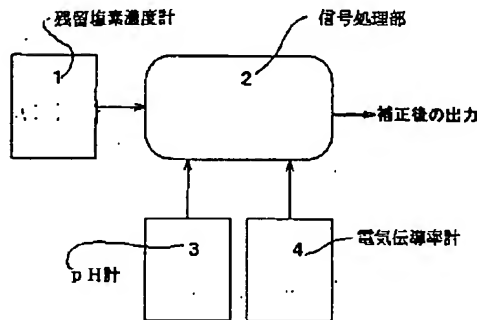
留塩素濃度計出力と補正後の正規化した残留塩素濃度につき電気伝導率依存性を示す線図

【図10】この発明の異なる実施例に係る補正前の正規化した残留塩素濃度計出力と補正後の正規化した残留塩素濃度につき電気伝導率依存性を示す線図

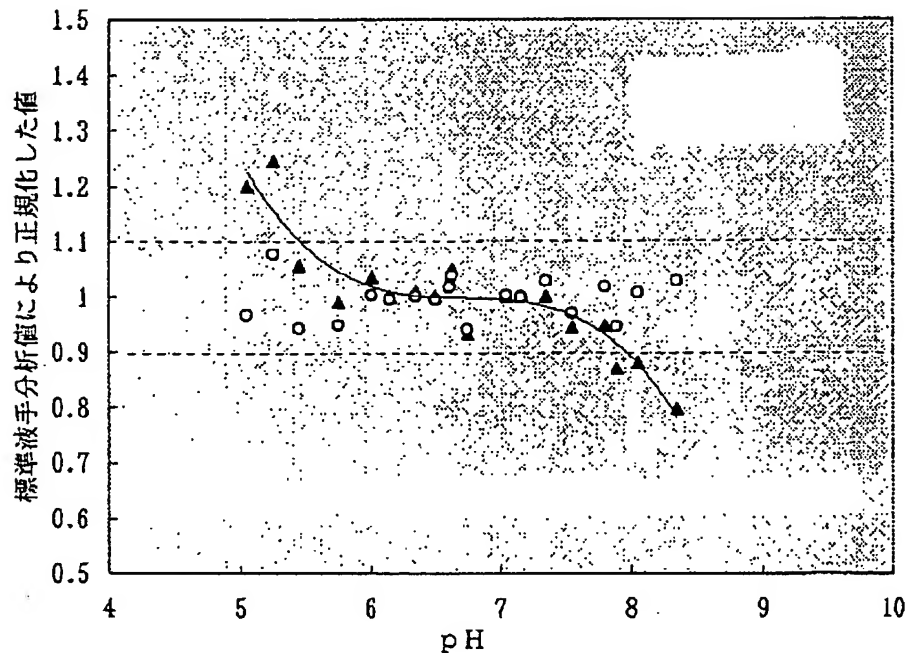
【符号の説明】

- | | |
|------|---------|
| 1 | 残留塩素濃度計 |
| 2 | 信号処理部 |
| 3 | pH計 |
| 10 4 | 電気伝導率計 |

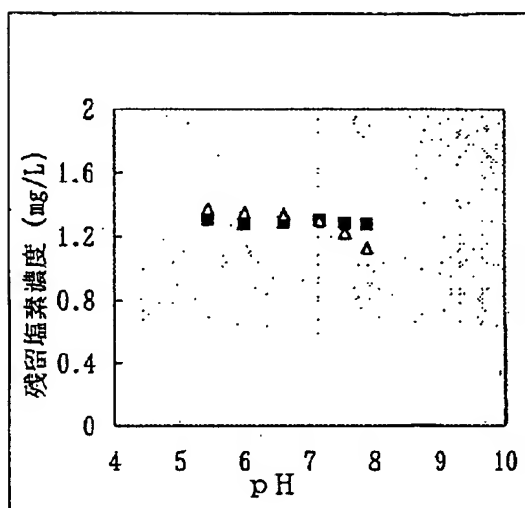
【図1】



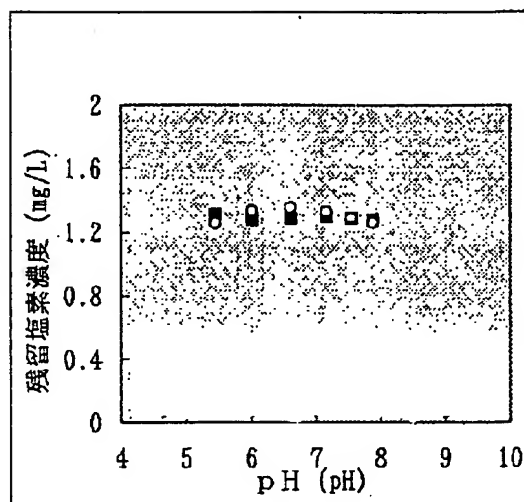
【図2】



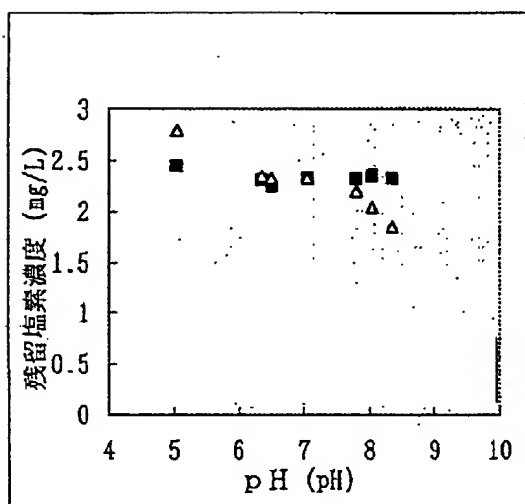
【図3】



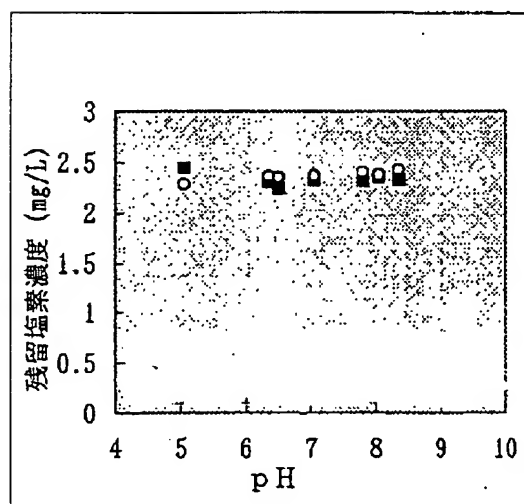
【図4】



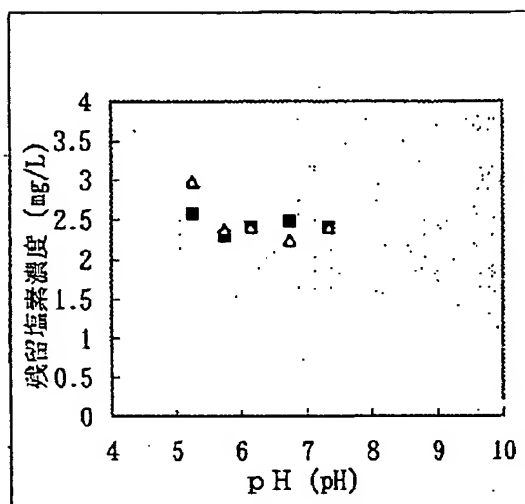
【図5】



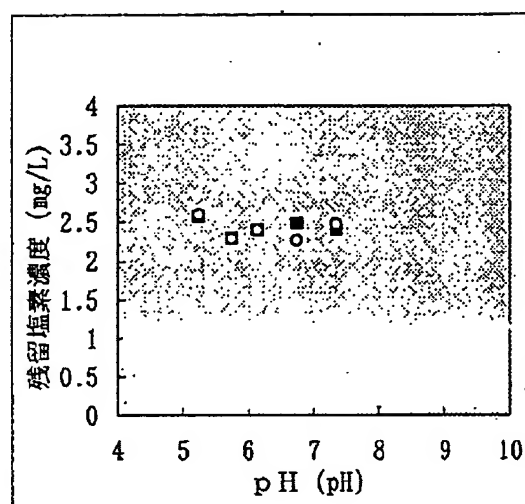
【図6】



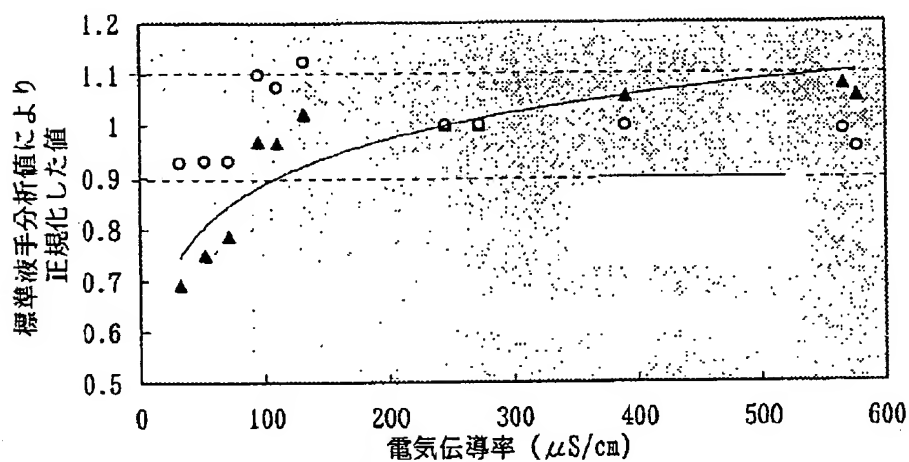
【図7】



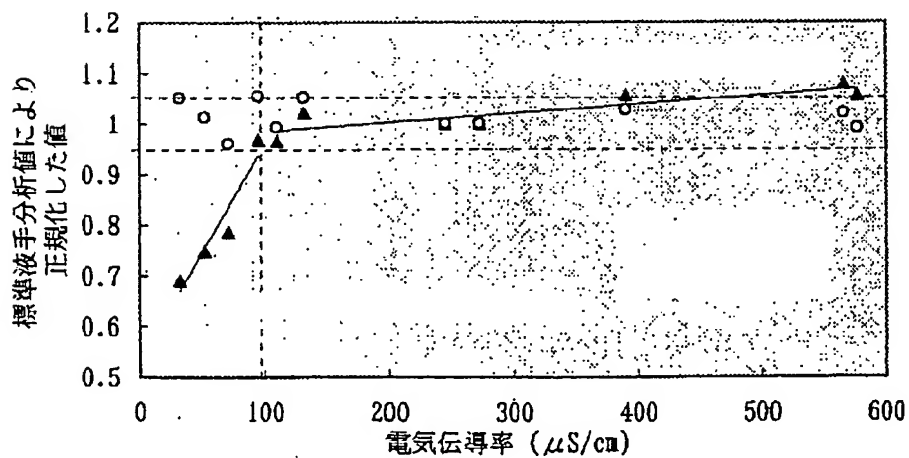
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 多田 弘
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
(72)発明者 原田 健治
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内

(72)発明者 外山 文生
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
(72)発明者 金井 秀夫
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内